

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公表特許公報 (A)

(11) 特許出願公表番号

特表2000-514933

(P2000-514933A)

(43) 公表日 平成12年11月7日 (2000. 11. 7)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テマコード* (参考)
G 0 3 F 1/08		G 0 3 F 1/08	H
B 8 1 B 1/00		B 8 1 B 1/00	
B 8 1 C 1/00		B 8 1 C 1/00	

審査請求 未請求 予備審査請求 未請求(全 30 頁)

(21) 出願番号 特願平10-549320
 (86) (22) 出願日 平成10年5月15日 (1998. 5. 15)
 (85) 翻訳文提出日 平成11年1月18日 (1999. 1. 18)
 (86) 国際出願番号 PCT/US 9 8 / 0 9 3 7 3
 (87) 国際公開番号 WO 9 8 / 5 2 1 0 1
 (87) 国際公開日 平成10年11月19日 (1998. 11. 19)
 (31) 優先権主張番号 0 8 / 8 5 7 , 3 2 4
 (32) 優先日 平成9年5月16日 (1997. 5. 16)
 (33) 優先権主張国 米国 (US)
 (81) 指定国 EP (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, I T, LU, MC, NL, PT, SE), JP, US

(71) 出願人 エアリアル イメージング コーポレイション
 アメリカ合衆国 カリフォルニア州
 95134 サン ホセ ザンカー ロード
 2681 スイート ビー
 (72) 発明者 ブロック バリー
 アメリカ合衆国 カリフォルニア州
 94022 ロス アルトス ベイジ ミル
 ロード 30610
 (74) 代理人 弁理士 中村 稔 (外6名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 無機カルコゲナイドガラスを用いたグレースケールマスク及び深さパターン転写技術

(57) 【要約】

高解像度の拡張したアナロググレースケールマスクを生産する方法が開示されている。薄い銀の層で被覆されたセレンウム・ゲルマニウムのような無機カルコゲナイドガラスを用いて、ピクセルのサイズ、均一性、及び変化を精密にコントロールしたグレースケールマスクが生産される。セレンウム・ゲルマニウムガラスは基板に垂直に配列されたカラム構造から構成され、100オングストロームの精度の縁部を可能にする。また、カラム構造はエッチングプロセス中のアンダーカットを防止するので、ピクセルを互いに近接配置することができる。従って、セレンウム・ゲルマニウムは拡張したアナロググレースケールと共に高解像度のグレースケールマスクとして用いることができる。グレースケールマスクは無機基板上のセレンウム・ゲルマニウムフォトレジスト層上の変調された厚さとして情報を刻印するのに用いられる。セレンウム・ゲルマニウムフォトレジスト層はその後、グレースケールを基板に転写する。

【特許請求の範囲】

1. 第1の基板上にカルコゲナイドガラスを積層する段階と、
前記カルコゲナイドガラス上に銀含有層を積層する段階と、
グレースケールパターンで前記銀含有層の一部分を選択的に照射して、グレースケールパターン内で前記カルコゲナイドガラス中に銀を拡散させる段階と、
前記銀含有層をエッチング除去して、銀の除去により前記カルコゲナイドガラスを露出させて、かつ、前記カルコゲナイドガラスに拡散した銀は除去せずに残す段階と、
露出したカルコゲナイドガラスをエッチングして、前記グレースケールパターンを表現した銀の拡散したカルコゲナイドガラスの層を前記第1の基板上に残す段階と、
を備えたことを特徴とするグレースケールマスクを製造する方法。
2. 前記カルコゲナイドガラスはセレンウムを含有することを特徴とする請求項1に記載の方法。
3. 前記カルコゲナイドガラスはゲルマニウムを含有することを特徴とする請求項1に記載の方法。
4. 前記酸性溶液は、 $\text{HNO}_3 - \text{HCl} - \text{H}_2\text{O}$ であることを特徴とする請求項1に記載の方法。
5. 前記露出したカルコゲナイドガラスは水酸化物を含有するアルカリ性水溶液中でエッチングされることを特徴とする請求項1に記載の方法。
6. 前記銀含有層は、電子ビーム、紫外線光、又は、X線によって照射されることを特徴とする請求項1に記載の方法。
7. 前記グレースケールパターンはピクセルのセットを含むことを特徴とする請求項1に記載の方法。
8. 前記銀の拡散したカルコゲナイドガラス層を貫いて前記第1の基板中へとエッチングすることによって、前記グレースケールパターンの表現を前記第1の基板に転写する段階をさらに備えたことを特徴とする請求項1に記載の方法。
9. 第2の基板上にカルコゲナイドガラスレジストを積層する段階と、

前記銀の拡散したカルコゲナイドガラスを備えた前記第1の基板を前記カルコゲナイドガラスレジスト上にかぶせ置く段階と、

前記グレースケールパターンを通して前記カルコゲナイドガラスレジストを照明する段階と、

変調された厚さのカルコゲナイドガラスレジストが残るように、前記カルコゲナイドガラスレジストをエッチングする段階と、

前記変調された厚さのカルコゲナイドガラスレジストを貫いて前記第2の基板中へとエッチングすることによって、前記変調された厚さの表現を前記第2の基板に転写する段階と、

を備えたことを特徴とする深さパターンを転写することを特徴とする請求項1に記載の方法。

10. 第2の基板上にカルコゲナイドガラスレジストを積層する段階と、

前記カルコゲナイドガラスレジスト上に銀を含有する第2の層を積層する段階と、

前記銀を拡散したカルコゲナイドガラスの層を備えた前記第1の基板を前記第2の銀含有層上にかぶせ置く段階と、

前記グレースケールパターンを通して前記第2の銀含有層を照明し、前記グレースケールパターンの機能として、前記照明された銀を前記カルコゲナイドガラスレジスト中に拡散させる段階と、

前記第2の銀を含有する層をエッチングして、銀の除去によりカルコゲナイドガラスレジストを露出させ、かつ、前記カルコゲナイドガラスに拡散した銀は除去しない段階と、

前記カルコゲナイドガラスレジストをエッチングして、変調された厚さの銀の拡散したカルコゲナイドガラスレジストを残す段階と、

前記変調された厚さの銀の拡散したカルコゲナイドガラスレジストを貫いて前記第2の基板中へとエッチングすることによって、前記変調された厚さの表現を前記第2の基板に転写する段階と、

を備えてなる深さパターンを転写することを特徴とする請求項1に記載の方法。

11. 第1の基板上にカルコゲナイドガラスを積層する段階と、

グレースケールパターンで前記カルコゲナイドガラスを照明する段階と、

前記グレースケールパターンで照明されたカルコゲナイドガラスが除去されて前記グレースケールパターンを表現するカルコゲナイドガラスの層が前記第1の基板上に残されるようになるまで、前記カルコゲナイドガラスをエッチングする段階と、

を備えたことを特徴とするグレースケールマスクを製造する方法。

12. 第2の基板上にカルコゲナイドガラスレジストを積層する段階と、

前記銀の拡散したカルコゲナイドガラスを備えた前記第1の基板を前記カルコゲナイドガラスレジスト上にかぶせ置く段階と、

前記グレースケールパターンを通して前記カルコゲナイドガラスレジストを照明する段階と、

前記カルコゲナイドガラスレジストをアルカリ性溶液中でエッチングして、変調された厚さのカルコゲナイドガラスレジストを残すようにする段階と、

前記変調された厚さのカルコゲナイドガラスレジストを貫いて前記第2の基板中へとエッチングすることによって、前記変調された厚さの表現を前記第2の基板へ転写する段階と、

を備えてなる深さパターンを転写することを特徴とする請求項11に記載の方法。

13. 第2の基板上にカルコゲナイドガラスレジストを積層する段階と、

前記カルコゲナイドガラスレジスト上に銀を含有する第2の層を積層する段階と、

前記銀の拡散したカルコゲナイドガラスを備えた前記第1の基板を前記第2の銀を含有する層上にかぶせ置く段階と、

前記グレースケールパターンを通して前記第2の銀を含有する層を照明して、前記グレースケールパターンの機能として、前記照明された銀を前記カルコゲナイドガラスレジスト中に拡散させる段階と、

前記第2の銀を含有する層をエッチングして、銀の除去により前記カルコゲナイドガラスレジストを露出させ、かつ、前記カルコゲナイドガラスに拡散し

た銀は除去せずに残す段階と、

前記カルコゲナイドガラスレジストをエッチングして、変調された厚さの銀の拡散したカルコゲナイドガラスレジストを残すようにする段階と、

前記変調された厚さの銀の拡散したカルコゲナイドガラスレジストを貫いて前記第2の基板中へとエッチングすることによって、前記変調した厚さの表現を前記第2の基板に転写する段階と、

を備えてなる深さパターンを転写することを特徴とする請求項12に記載の方法。

14. グレースケールパターンを形成するカルコゲナイドガラスの積層された層を有する基板を備えていることを特徴とする構造。

15. 前記カルコゲナイドガラスはセレンウムを含有することを特徴とする請求項14に記載の構造。

16. 前記カルコゲナイドガラスはゲルマニウムを含有することを特徴とする請求項14に記載の構造。

17. 前記グレースケールパターンを形成する前記カルコゲナイドガラスの層には銀が拡散していることを特徴とする請求項14に記載の構造。

18. 第1の基板上にカルコゲナイドガラス層を形成する段階と、

前記カルコゲナイドガラス層上に銀含有層を形成する段階と、

前記銀含有層に電子ビームを当てて、それにより前記カルコゲナイドガラス層に輪郭情報を書込む段階と、

前記銀含有層を除去する段階と、

前記カルコゲナイドガラス層をエッチングして、前記電子ビームで書込まれたパターンを表現する輪郭を前記カルコゲナイドガラス層に形成する段階と、

を備えたことを特徴とする方法。

19. 前記カルコゲナイドガラス層を通して前記基板にパターンを転写する段階をさらに備えたことを特徴とする請求項18に記載の方法。

20. 前記基板は透明な層上にGe層を備え、それにより前記転写の段階の後において、前記Ge層の残された部分がグレースケールマスクを表すことを特徴とする請求項19に記載の方法。

21. 基板上にカルコゲナイドガラス層を積層する段階と、
前記カルコゲナイドガラスに選択的に照射する段階と、
前記カルコゲナイドガラスをエッチングして、3次元パターンを前記カルコゲナイドガラス中に形成する段階と、
前記カルコゲナイドガラス中の3次元パターンを前記基板に転写する段階と、
を備えたことを特徴とする方法。
22. 前記基板は透明であって、前記3次元パターンは前記基板をレンズとして作用させることを特徴とする請求項21に記載の方法。
23. グレースケールマスクを使用する方法であって、前記グレースケールマスクは厚さが変調されたカルコゲナイドガラス層を備えており、前記方法は、前記厚さの変調されたカルコゲナイドガラス層を通してレジスト層を照射する段階を備え、それにより前記カルコゲナイドガラス層中の厚さパターンを前記レジスト層に転写することを特徴とする方法。
24. 前記レジスト層は他のカルコゲナイドガラス層であることを特徴とする請求項23に記載の方法。
25. グレースケールマスクを使用する方法であって、前記グレースケールマスクはカルコゲナイド層を備え、前記カルコゲナイド層の一部分は選択的に除去されており、前記方法は、前記カルコゲナイド層を通してレジスト層を照射する段階を備え、それにより、前記カルコゲナイド層中のグレースケール情報を前記レジスト層に転写することを特徴とする方法。
26. 前記カルコゲナイド層中にピクセルを設けることによって、前記グレースケール情報は前記カルコゲナイド層に符号化されることを特徴とする請求項25に記載の方法。

【発明の詳細な説明】

無機カルコゲナイドガラスを用いた

グレースケールマスク及び深さパターン転写技術

発明の技術分野

本発明は、グレースケールマスクの製造と深さパターン転写手順とに関する。特に本発明は、高解像度で拡張したアナログのグレースケールマスクの生産とグレースケールマスクから基板への情報転写に無機カルコゲナイドガラスを使用することに関する。

背景技術

グレースケールマスクは、様々な3次元の機械的、電気的、及び光学的装置を製造するのに有用である。例えば、グレースケールマスクは、特に静電分野の形態又は光学的な構造における機械的構造を作るのに必要となる、精巧な幾何学構造又は地形を生産するのに使用される。グレースケールマスクは、屈折力を有する及び回折性の光学エレメントに用いられるはっきり定義された複雑な形態を生産するためのマイクロ光学装置に用いられることもある。例えば、グレースケールマスクは、B.Block及びA.Thorntonにより1997年4月11日に出願され、ここで参照して引用する、米国特許出願第08/833,608号（発明の名称「回折レンズを備えた光学ヘッド("Optical Head with a Diffractive Lens")」）で開示されているような、光学ヘッドに用いられるブレース位相ゾーンプレートレンズのような小さな回折レンズを生産するのに用いられることもある。

グレースケールマスクとは変化する光学的透過特性を有する2次元の表面である。光学的透過特性の変量は、高さの輪郭ないし深さのパターンのような3次元情報を表す。グレースケールマスクは、写真感光及び現像によって3次元情報を基板上のレジスト層へ転写するのに使用され、調節されたレジスト厚さが残される。これにより3次元情報は、レジスト層の調節された厚さに含まれ、続いて公知のエッチングプロセスによって基板へと転写され、それにより、基板に所望の

深さパターンを作り出す。従って、結果として処理された基板は、当初グレースケールマスクの光学的透過特性の変化として表されていた3次元情報を、物理的

な輪郭として含むことになる。

グレースケールマスクは一般的に、不透明な容易にエッチングできる金属層で被覆されてなるガラスのような透明な基板をもとに作られる。クロム化合物(Chrome)がしばしば使用されるのは、他の理由に加え、積層とエッチングとが容易だからである。クロムマスクの透明な孔として出現するドットないしピクセルを複写することによってグレースケールを作ることができ、例えば、Microelectronic Engineering 23号(1994)の449頁の、Y.Oppligerらによる「光学的及びマイクロエレクトロニクスの用途のためのグレートーンマスクを用いた1ステップでの3次元形状の形成("One-step 3D Shaping Using a Gray-Tone Mask for Optical and Microelectronic Applications")」や、SPIE 2783巻(1996)の71頁の、K.Reimerらによる「1レベルでのグレートーンリソグラフィーマスクデータの準備とパターンの転写-("One-Level Gray-Tone Lithography - Mask Data Preparation and Pattern Transfer")」に記述されており、両文献をここで参照して引用する。逆に、透明なフィールド上に不透明なピクセルを配置することでグレースケールを作ってもよい。最近まで、極端に高解像度で拡張したアナログのグレースケールマスクへのニーズはほとんどなかった。アナログのグレースケールは、必要ならばピクセルを互いに非常に近接して配置させつつピクセルをより小さくすることで拡張させることができ、これはXY平面において連続的な透過特性にもっと近似することができるために有用である。しかしながら、高解像度で拡張したアナログのグレースケールマスクは、今や、例えば、米国特許出願第08/833,608号で開示された光学ヘッドにおけるフライングスライダのための高解像度のレンズを作るために必要とされている。

グレースケールマスクに現在使用されている材料が、グレースケールマスクの解像度の実用的な限界の原因になっている。例えば、電子ビーム(e-beam)による直接描画を用いれば、線幅約0.02 μm までの小さな幾何学領域を描画できるだろう。しかしながら、グレースケールマスクに一般的に使用されているクロム化合物は、これと同じ解像度に耐えることができない。クロム化合物は等方性の

材料であって、それゆえ液体でエッチングしたときに、等方性エッチングに関連

した問題、最も著しいのはアンダーカット、を欠点としてもっている。グレースケールマスクの解像度とその3次元情報の正確な再現とは、ピクセルのサイズ、均一性、及び変化の正確性によって結局は決まることになるため、アンダーカットは好ましくない。これらのパラメータは、グレースケールマスクに使用される材料が許容する縁部の精度によって制限される。ピクセルは、透明な孔であれ不透明なドットであれ、それらの縁部によって画定されるため、小さなピクセルの縁部が不明確であるとピクセルのサイズを著しく変化させる。アンダーカットのプロセスを制御するのは難しい。従って、クロム化合物のような等方性のグレースケールマスク材料においては、ピクセルのサイズ、均一性、及び変化の正確さは限られている。加えて、アンダーカットはピクセルが互いに近接することを制約し、これがため、アナロググレースケールの拡張を制限する。等方性の材料においては、横方向のエッチングの速度は下方へのエッチング速度と概略同じである。従って、クロム化合物のグレースケールマスクにおいては、2つのピクセルの間の最小の距離はレジストの厚さの概略2倍となる。この制限は拡張したアナロググレースケールマスクを作る上で特に有害である。

ウェットエッチングプロセスにおいて生じるアンダーカットは、クロム化合物をドライエッチングすることで避けることができるかもしれない。しかしながら、ドライエッチングプロセスは他の好ましくない効果を有する。ドライエッチングプロセスは制御することができない再堆積を生じさせ、従って、材料が意図外にピクセルを被覆してしまうだろう。ドライエッチングはまた、マスク及び基板の材料に損傷を与える。マスク材料への損傷は、マスクに望まない孔又は余分なピクセルを生じさせ、また、基板への損傷は、グレースケールマスクの光に対する透過性を妨げるであろう。

クロム化合物から作られたグレースケールマスクはまた、干渉、定在波、及び拡散のような光の伝達における問題をもつ。これらの問題は、クロム化合物の反射力とエッチングプロセスの間に作られた表面とに起因し、レジストの異なる深さでの照射の不安定の原因となる。

より高い解像度の拡張したアナロググレースケールマスクへの要望へのひとつ

の返答は、ここで参照して引用する、1992年1月7日にC.Wuらに与えられた米国特許第5,078,771号で開示されているように、高エネルギービーム感応（"High Energy Beam Sensitive:HEBS"）のガラスを用いることである。HEBSガラスは高品位のグレースケールマスクを生産することができるけれども、いまのところ、HEBSガラスは標準的に商業的に入手可能なガラスではなく、従って、入手が困難である。HEBSガラスは通常とは異なる組成のガラス基板であり、特殊な取扱いを要求し、製造コストが高くつく。加えて、HEBSガラスは具体的な要求に対して最適化することができない。HEBSガラスは強い紫外線放射で不透明になり、使用可能な波長を制限する。従って、HEBSガラスはグレースケールマスクとして満足のいく広いバンドの紫外線透過性をもたない。

発明の要約

たやすく入手できる無機カルコゲナイドガラス、セレンウム・ゲルマニウム等を高解像度のグレースケールマスクを生産するのに用いる。一つの実施形態では、スパッタリング又は真空蒸着により基板に被覆されたセレンウム・ゲルマニウムの層は基板に垂直に配列された一連のカラムを備える。カラム構造は、単一のカラムの直径、約10nmの範囲内で縁部を画定し制御することを可能にする。カラム構造はまた、特にウェットエッチングを用いたときに、エッチングプロセス中のアンダーカットを防止する。従って、セレンウム・ゲルマニウムのようなカルコゲナイドガラスを用いて高解像度の拡張したアナロググレースケールマスクを生産することができ、ピクセルのサイズ、均一性、及び変化を正確にコントロールする。

グレースケールマスクは、基板をセレンウム・ゲルマニウム層で被覆して、これをその後さらに薄い銀含有層で被覆することで作られる。紫外線光、X線、又は電子ビームによって書込みを行うと、銀はセレンウム・ゲルマニウム層中に拡散する。セレンウム・ゲルマニウム層の照射された領域は、銀で光ドープされていて、アルカリ性溶液には溶解しない。従って、照射されていない領域は酸性溶液中で拡散しなかった銀を簡単にエッチングすることで除去され、続いて下層の

セレンウム・ゲルマニウム層をアルカリ性溶液で除去する。銀が光ドープされた

セレンウム・ゲルマニウムが残り、超精密なグレースケールマスクを作る。

セレンウム・ゲルマニウムを高解像度グレースケールマスクのためのすぐれた材料にするためのいくつかの現象が生じる。アポディゼーション ("apodization") として知られる1の現象は、ピクセルの縁部にカラム構造が露出しているために縁部の境界において生じる。アポディゼーションは干渉を減衰させることにより解像度を向上させる。また、セレンウム・ゲルマニウムは高い光吸収率を有するので、これが定在波効果をなくす。加えて、セレンウム・ゲルマニウム中に拡散した銀による縁部鋭利化効果がある。

カルコゲナイドガラスのグレースケールマスクは、無機基板上に積層された有機のフォトリソト又は無機カルコゲナイドガラスのフォトリソト上の連続的に変化する変調された厚さとして情報を刻印するのに使用される。カルコゲナイドガラスフォトリソトを用いると、カルコゲナイドレジストの高解像度の利点と、無機レジストの無機基板に対する共存性との両方の利点を享受できる。無機レジストはその後容易にそのグレースケール情報を基板に転写する。

他の実施形態では、セレンウム・ゲルマニウムはウェットエッチングではなくドライエッチングされる。そのような実施形態では、セレンウム・ゲルマニウムはカラムの構造を含むことを必要としない。

図面の簡単な説明

図1～図6は、本発明によって無機カルコゲナイドガラスにグレースケールマスクを作る方法が行なわれているマスク基板を示した簡略的な横断面図である。

図7～図10は、本発明によって無機カルコゲナイドガラスレジストを用いてグレースケールマスクからレンズ基板へ深さパターン情報を転写する方法が行なわれている基板レンズを示した簡略的な横断面図である。

図10Aは、本発明による方法を用いて作製されたゾーンプレートレンズを半分に破断して前方からみた斜視図である。

図11～図13は、本発明の他の実施形態によるグレースケールマスクの製造方法を示した簡略的な横断面図である。

図14～図16は、本発明の更に別の実施形態によるマスクの製造方法を示し

た簡略的な横断面図である。

発明の詳細な説明

グレースケールマスクでは、高さの輪郭や深さパターンのような3次元データを2次元的に表現するのに光学的透過特性の変化を用いる。グレースケールマスク上の情報は、様々なサイズ及びピッチ（すなわち、単位面積当りのピクセルの数）の小さなドット又はピクセルとして記録される。グレースケールを形成するのにピクセルを用いる方法は、3種類ある：（1）異なるサイズのピクセルを一定のピッチで用いるパルス幅変調；（2）一定サイズのピクセルを異なるピッチで用いるパルス密度変調；または、（3）パルス幅変調とパルス密度変調との組み合わせ。これらの方法は当業者によく理解されているので、ここでさらに詳しく説明する必要はなからう。

グレースケールマスクを製造する他の方法としては、光学的吸収層の厚さ変調を用いるものもある。例えば、（ピクセルを変調するのに対して）厚さを変調したグレースケールマスクを作製することができる。

グレースケールマスクの正確さ及び解像度は、ピクセルのサイズ、均一性、及び変化のコントロールに依存する。これらの特性は、ピクセルの縁部の精度のコントロールによって制限される。ピクセルはその縁部によって画定されるため、特にピクセルが微小な場合には、ピクセルの縁部が不規則であるとピクセルの面積を大きく変化させるからである。加えて、拡張したアナロググレースケールを達成するには、ピクセルを互いに遠ざけて又は近接させて配置することのできるプロセスの自由度が必要となる。

無機カルコゲナイドガラス ("inorganic chalcogenide glass") は高解像度の拡張したグレースケールマスクを作るためのすぐれた材料としての特性を有する。カルコゲナイドガラスは、ゲルマニウムのようなより電気陽性の元素に加えて、セレンウム ("selenium")、テルル ("tellurium")、又は硫黄 ("sulfur") のようなカルコゲン ("chalcogen") の1つを含む物質である。従って、カルコゲナイドガラスが含む材料は $\text{Se}-\text{Ge}$ 、 $\text{Se}-\text{S}-\text{Ge}$ 、 $\text{Se}-\text{Te}-\text{Ge}$ 、
及

びSe-Sn-Ge等である。基板上に、例えば $3\mu\text{m}$ よりも薄い層として積層されたときには、カルコゲナイドガラスは一連のカラムからなる構造を有し、それぞれの直径は約 10nm である。カラム構造は、基板に対して垂直に配置され、エッチング中に側面からのアンダーカットを妨げる。アンダーカットがなく且つカラムの直径が小さいことから、Se-Geにおいてはエッチングされた縁部は約 10nm の精度を有するだろう。従って、カルコゲナイドガラスによれば極微細で精密なピクセルを作ることができる。

無機カルコゲナイドガラスの層、例えば、20%Se/80%Geの原子量のSe-Ge層は、銀(Ag)で光ドープすることでネガタイプのフォトレジスト/マスキング材料になる。このSe-GeにAgで光ドープする処理については、Applied Physics Letters 31巻3号161頁(1977年8月1日)において、A.Yoshikawaらの「高コントラストの新規な無機エレクトロンレジスト("A New Inorganic Electron Resist of High Contrast")」や、Journal of Vacuum Science Technology 16巻6号1977頁(1979年11月/12月号)において、K.L.Taiらの「ステップ及び/又は反射表面でウエハに用いるための二層の高解像度フォトリソグラフィック技術("Bilevel High Resolution Photolithographic Technique for Use with Wafers with Stepped and/or Reflecting Surfaces")」において議論されており、これらをここで参照して引用する。

RFスパッタリング又は真空蒸着によって、透明な基板上にSe-Ge層を積層させたあと、約 10nm の厚さの薄いAg層をSe-Ge層上に被覆する。Ag層の積層は AgNO_3 の水溶液にSe-Ge層を浸漬することで行うことができる。電子ビーム、X線、又は紫外線光によって書込みを行うと、照射されたAgはSe-Geのカラム構造中に拡散し、これにより照射された領域はKOHのようなアルカリ性溶液に溶融することがなくなる。照射を受けていないAgは、その後、 $\text{HNO}_3\text{-HCl-H}_2\text{O}$ のような酸性溶液によりエッチング除去され、下層のSe-Ge層を露出させる。そして、今や露出したドーピングされていないSe-Ge層は NH_4OH 、KOH、NaOHのようなアルカリ性溶液を用いて除去される。電子ビーム、X線、又は紫外線光により照射された領域に対応する、Agが光ドープされたSe-Ge層の部分はアルカリ性溶液によっては影響

を受けない。従って、基板上にはグレースケールパターンのネガとして残っているAgの拡散したSe-Ge層をもつグレースケールマスクが作られる。グレースケールマスクはAgの拡散したSe-Ge層と共に使用してもよいし、または、公知のエッチングプロセス、例えばリアクティブイオンエッチング ("reactive ion etching")、化学的アシストイオンビームエッチング ("chemically assisted ion beam etching")、イオンエッチング ("ion milling") のような手段によってグレースケールパターンをエッチングしてグレースケールマスク基板としてもよい。

電子ビームのような高解像度の書込み機構を用いると、グレースケールパターンは実質的にアンダーカットのない且つ10nmの精度の縁部を有しつつ、Se-Ge層の全厚さに転写される。実質的にアンダーカットがないことから、Se-Ge層においては、クロム化合物のような等方性材料で可能であったのに比べて、より互いに接近したピクセルのグレースケールを作ることができる。Se-Ge材料によれば、超高解像度の拡張したアナロググレースケールマスクを生産するのに必要となる、ピクセルのサイズ、均一性、変化のコントロールとピクセルの近接化とが可能になる。

高解像度グレースケールマスクを作るのに無機カルコゲナイドガラスを用いることは他の利点をも有する。例えば、Se-Geは高い光吸収比率を有し、例えば400nmにおいて $2.5 \times 10^3 \text{ cm}^{-1}$ であり、これは定在波をなくすことにつながる。従って、Se-Geはレジスト中の異なる深さにおける照度の揺らぎのような定在波に起因する不利な副作用を避けることができる。加えて、ピクセルの縁部においてはアポディゼーションと呼ばれるプロセスが生じる。アポディゼーションでは、Se-Geガラスに見られるカラム構造のような均等でない幾何学構造のために干渉が減衰する。また、照射された領域から照射されていない領域へのAgの迅速な拡散は、エッジ鋭利化効果を生じさせ、これが回折効果を補償する。この現象については、Solid State Technology 1984年6月号155頁の、E.Ong及びE.L.Huによる「微細線の光学的リソグラフィーのための複数層レジスト ("Multilayer Resists for Fine Line Optical Lithography")」において議論されており、これをここで参照して引用する。

加えて、Se-Ge層は等角的であるから、段差を有する基板ないし複雑な表面地形を有する基板に対しても解像度を損わずに被覆することができる。Se-Geの積層では、流体でのスピノン(spin on)を行う必要がなく、これは環境的観点からみて利点といえる。さらに、Se-Geは広いバンドの紫外線光に対して透過的な基板上に積層される。光の波長が短くなるほどより小さいピクセルを形成することができるだろうから、これは利点である。また、水酸化ナトリウムのようなエッチングプロセスに使用される材料は、ある種の有機レジストのエッチングに用いられる材料に比較すると、コントロールしやすく且つ比較的環境的に安全である。

従って、Se-Geのような無機カルコゲナイドガラスは、高解像度グレースケールマスクを生産する上で、特にピクセルサイズが非常に微細で、拡張したアナログのグレースケールとともに結び付けると、クロム化合物のような等方性材料よりも優れているといえる。

グレースケール情報を基板自体へ転写する段階として、Se-Geのグレースケールマスクを無機基板上の有機レジストに情報を転写するのに用いることもできる。しかしながら、有機レジストを使用する代りに、無機カルコゲナイドガラスをポジタイプのフォトレジストとして用いることもできる。従って、グレースケールマスクはSe-Ge層に変調された厚さとして情報を刻印することができ、これが無機の基板に転写される。

Se-Geカルコゲナイドガラスをポジタイプのフォトレジストとして用いることは、Applied Physics Letters 28巻3号145頁(1976年2月1日)でH.Nagaiらの「Se-Geガラスのシリコンマイクロ製造技術への新たな応用("New Application of Se-Ge glasses to Silicon Microfabrication Technology")」や、Applied Physics Letters 29巻10号677頁(1976年11月15日)における、A.Yoshikawaらの「Se-GeガラスフィルムにAgを写真ドープ利用した新規な無機フォトレジスト("A Novel Inorganic Photoresist Utilizing Ag Photodop in Se-Ge Glass Films")」において議論されており、これらの文献をここに参照して引用する。

Se-Ge層はポジティブフォトレジストとして有用な選択的エッチング効果

をもっている。写真感光されたSe-Ge層はNaOH-H₂O、KOH-H₂O、NH₄OH-H₂O、又は(CH₃)₂NHのような、アルカリ性溶液中でのエッチング速度が、感光されていないSe-Ge層に比べて大きくなる。従って、融解石英のような透明基板上に積層されたSe-Ge層には、Ag層で被覆をすることなしに、グレースケールマスクから光のパターンを照射してもよい。Se-Ge層がアルカリ性溶液中でエッチングされたとき、より多くの光量子線量を受けた領域は、少なく光量子線量を受けた領域よりも速い速度でエッチングされる。従って、変調された厚さを有するSe-Geレジスト層はエッチングの後にまで残る。変調された厚さは、公知の方法、リアクティブイオンエッチング、化学的アシストイオンビームエッチング、イオンエッチング等によって基板自体に転写するのがよい。無機カルコゲナイドレジストは有機レジストよりも無機基板材料とより共存性がある。従って、イオンエッチングプロセス中のレジスト流れや他の問題の原因となる温度上昇についての困難がほとんどない。

グレースケールマスクは、上述したAg層を用いることなしに、Se-Ge層を用いて作ることもできる。そのような実施形態では、Se-Ge層は、グレースケールマスクに対してポジタイプのフォトレジスト/マスクング材料として作用する。

さらに、Ag層をカルコゲナイドガラスレジストを被覆するように配置することで、グレースケールマスクはそのパターンをネガタイプのフォトレジストに転写する。この実施形態では、照射を受けていないAgを酸性溶液中にてエッチング除去する余分なプロセスが必要となり、その後、ドーブされていないSe-Ge層をアルカリ性溶液中でエッチングする。

図1に示すように、無機カルコゲナイドレジストを用いてグレースケールマスクを作製するプロセスは、石英又は融解石英ガラスのような透明な基板100上にSe-Ge層102を積層することから始められる。無機層102は他のカルコゲナイドガラス、例えばSe-S-Ge、Se-Te-Ge、又はSe-Sn-Ge等から構成することもできる。Se-Ge層102は、室温において、真空蒸着又はAr雰囲気下のRFスパッタリングによって積層することができる。しかし、スパッタリングはよりすぐれた付着を生じさせる。Se-Ge層102の

組成は、約 Se_{80} 及び Ge_{20} の原子量であるが、組成範囲はさほど重要ではない。 $\text{Se}-\text{Ge}$ 層102の厚さは約300nmであるが、この範囲は約30～300nmでもよい。

図2に示すように、約10nmの薄い Ag 層104が $\text{Se}-\text{Ge}$ 層102上に堆積される。(他の実施形態においては、層104は銀を含む材料ではあるが、純粋な銀であることは必要ではない。) Ag 層104を積層するための一方法としては、 $\text{Se}-\text{Ge}$ 層102を有する基板100を、室温において Ag を含有する水溶液、例えば AgNO_3 に浸漬する方法がある。

図3に示すように、グレースケールパターンはパルス幅変調及びパルス密度変調を組合わせて電子ビーム106により Ag 層104上に直接描画される。電子ビームの照射は当業界で公知の技術を用いて達成できる。図3に示すように、電子ビーム106の幅は所望の光量子線量に従って変化する。しかしながら、グレースケールパターンはパルス幅変調又はパルス密度変調のいずれか一方だけを用いて作ることもできる。もちろん、基板上に所望の最終的深さパターンを達成するために、適切なグレースケールパターンを作るべくキャリブレーション及びプロセスの最適化手順が用いられる。しかしながら、これらの手順は当業界でよく知られているので、ここでは更なる詳細については説明しない。

図4に示すように、電子ビームの描画によって、 Ag は $\text{Se}-\text{Ge}$ 層102中に拡散し、照射された領域に $\text{Ag}-\text{Se}-\text{Ge}$ 層108を生じさせる。この $\text{Ag}-\text{Se}-\text{Ge}$ 層108はアルカリ性の溶液には溶解しない。

図5に示すように、 Ag 層104のうち照射されていない領域は、 $\text{HNO}_3-\text{HCl}-\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{H}_2\text{SO}_4-\text{H}_2\text{O}_2$ 、又は $\text{HCl}-\text{H}_2\text{O}-\text{H}_2\text{O}$ のような酸性溶液でエッチング除去され、それにより、下層のドーブされていない $\text{Se}-\text{Ge}$ 層102を露出させる。(他の実施形態では、照射を受けていない領域の Ag は、 CF_4 、 CF_4+O_2 、又は $\text{C}_2\text{F}_6+\text{O}_2$ を用いたリアクティブイオンエッチングのような他の技術によって除去することもできる。)

次に、図6に示すように、ドーブされていない露出した $\text{Se}-\text{Ge}$ 層102は、 $\text{KOH}-\text{H}_2\text{O}$ を用いてエッチングされる。他のアルカリ性溶液、 $\text{NaOH}-\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{NH}_4\text{OH}-\text{H}_2\text{O}$ 、又は $(\text{CH}_3)_2\text{NH}$ 等を用いることもできる。

(さらに露出したSe-Ge層は、 $C_2F_6 + O_2$ を用いたリアクティブイオンエッチングのような他の技術で除去することもできる。)。従って、Ag-Se-Ge層108が基板100上に残されてグレースケールSe-Geマスク109を作る。

その後、グレースケールSe-Geマスク109上の深さパターン情報は基板に転写されて、例えば次の通りレンズを作る。図7に示すように、融解石英ガラスのようなレンズ基板110が、上述したようなやり方で、Se-Geレジスト112で被覆されている。

図8に示すように、グレースケールSe-Geマスク109は、在来型のマスク整列器具と光源114とを用いてSe-Geレジスト112を照明するのに用いられる。他の照明方法も当業者にはよく知られており、これらを利用することも可能である。加えて、クロム又は他の材料でできたグレースケールマスクもまた、カルコゲナイドガラスフォトレジストを用いる利点を享受しつつ使用することができる。

次に、Se-Geレジスト112は、KOHの水溶液中でエッチングされる。Se-Geレジスト112の領域のうち、光量子線量を多く受けた部分は光量子線量を少なく受けた部分よりも速い速度で融解する。従って、エッチングの後ににおいては、図9に示すように、受けた光量子線量に比例した変調した厚さの薄いSe-Geレジスト112の層が残される。

最後に、基板110はリアクティブイオンエッチングのような在来型のプロセスを用いてエッチングされる。代りに化学的アシストイオンビームエッチング、イオンエッチング、又はこれら3種の組合わせを用いてもよい。Se-Geレジスト112と基板110とは共に無機化合物であるから、層112のエッチング速度と、最適化されたグレースケールマスクが所望の輪郭を生じさせる基板110との間には再現性のある関係が存在する。加えて、温度上昇に起因するレジスト流れや他の望ましくない問題についての懸念を最小にする。図10に示すように、グレースケールSe-Geマスク109からのパターンは基板112に転写される。

図10に示すように、基板110の上面は3次元のパターンを含んでいる。こ

のパターンは、例えば図10の横断面図に示しているような、ブレースゾーンプレートレンズである。図10Aは、このブレースゾーンプレートレンズをより完全に表示している。使用中、光はゾーンプレートレンズ111を透過して、小さな点Pに焦点を結ぶ。前記引用した出願第08/833,608号で説明されているように、図10Aのレンズは磁気-光学的又は光学的なディスクドライブの読みヘッド又は読み書きヘッドの一部として使用することができる。このレンズはリソグラフィ技術によって大量生産することができる。他の実施形態では、本発明によるグレースケールマスクを使用して、レンズ以外のワークピースを形成することもできる。そのようなワークピースにおいては、基板110は均質な材料の本体でできているか、または、異なる材料の複数の層を含んでいる。

図10に示すように、基板110の上面110aはGe-Se層の上面112aの傾斜に追従しており、これはマスク109のピクセルの密度(図8)によって定められたものである。マスク109においてピクセル又は開口孔の密度を大きくするほど、それらを透過してピクセルの下側の層112の部分に照明する光の量が多くなる。Ge-Se層112の部分に照明する光の量が多くなるほど、層112のエッチング中に除去されるGe-Seの量は少なくなる。従って、層112の高い部分114は、マスク109におけるピクセル又は開口孔の密度の高い領域を表している。また、層112の低い部分116はマスク109におけるピクセル又は開口孔の密度の低い領域を表している。

図11~図13は本発明の他の実施形態を示しており、グレースケールの情報は電子ビームパターンがレジスト上をトレースするときに電子ビームの線量(例えばクーロン/単位面積)を制御することによって電子ビームに符号化されている。図11を参照すると、本実施形態によるプロセスは、カルコゲナイドガラス層150を基板152上に積層する段階から始められる。カルコゲナイドガラス150はスパッタリングによって約200nmの厚さに形成することができるが、他の積層技術や厚さを使用することもできる。その後、10nmの厚さの銀含有層154、例えばAg₂Seが、例えばガラス150をAgNO₃水溶液に浸漬することによって、カルコゲナイドガラス層150上に積層される。

図11の構造はその後電子ビームにさらされ、ここで、電子ビームが銀含有層

154をトレースするにつれて線量（クーロン／単位面積）が変化する。線量の変化のために、カルコゲナイドガラス中に拡散する銀の量は電子ビームの電子線量の変化を反映する仕方で層150の表面に亘って変化する。

図12を参照すると、残っていた銀含有層154は、例えば、KI/I₂溶液によって除去されている。一つの実施形態では、74.5gのKIと1.75gのI₂とを50mlの水に溶解して、この溶液を残留する銀含有層を溶解するのに使用する。（このようなプロセスについては、Appl. Phys. Lett. 41巻10号1002～1004頁（1982）で、Singhらの「電子ビーム感光によるアモルファスSe-Ge無機レジストのサブ50nmリソグラフィ（"Sub-50nm Lithography in Amorphous Se-Ge Inorganic Resist by Electron Beam Exposure"）」に記述されており、これを参照して引用する。

図12を参照すると、カルコゲナイドガラス層150はその後、KOH-H₂O、NaOH-H₂O、NH₄OH-H₂O、又は、(CH₃)₂NHのような上述したアルカリ性のエッチング溶液によってエッチングを受ける。（層150は上述したようにリアクティブイオンエッチングによってエッチングすることもできる。）カルコゲナイドガラスに拡散する銀の量は電子ビームからの電子線量に依存し、かつ、カルコゲナイドガラスのエッチング速度はそれら中に拡散した銀の量に依存するので、リアクティブイオンエッチングの結果としてのカルコゲナイドガラスの表面の輪郭は電子ビームのパターンニング中に受けた電子線量を反映し、例えば、図12のようになる。

次いで、図13を参照すると、層150の輪郭は基板152に転写される。一つの実施形態では、これはSF₆、CBrF₃、CHF₃、又はCF₄をプロセスガスとして用いたリアクティブイオンエッチングによって達成される。このプロセス中にカルコゲナイドガラス層150は消費される。このようにして、層152から基板150へとアナログ輪郭情報が転写される。一つの実施形態では、基板150は透明な下層上にGe層が形成されてなる。Ge層は、光、紫外線光、又はX線と関連するグレースケールマスクとして用いられ、Ge層に書込まれた輪郭情報は他のレジスト層へと転写される。

一つの実施形態では、Ge層の輪郭情報は他の（有機的な又は無機的な）レジ

スト層にリソグラフィー的に転写され、これは次にガラス又は石英のような透明な層に転写される。透明な層はその後、レンズとして用いることができる。

図14～図16は、上記発明の変形例を示している。図11では、基板200はカルコゲナイドガラス層202及び上述したような銀含有層204によって被覆されている。電子ビームを用いて層204にピクセル情報を描画する。

次いで、図15を参照すると、銀含有層204は、除去され、カルコゲナイドガラス層202の露光されなかった部分はエッチング除去されて、窓領域202aを形成し、それにより基板200の一部を露出させている。

図16を参照すると、カルコゲナイドガラス層202は基板200の露出した部分を選択的にエッチングするためのマスクとして用いられる。次いで、カルコゲナイドガラス層202は除去される。

本発明を説明するために具体的な実施形態について説明し且つ図示したけれども、本発明はそれらに限定されるものではない。例えば、カルコゲナイドガラス上に銀の層を積層するのに代えて、例えばAg₂Seの10nm厚さの層のような銀を含有する層をカルコゲナイドガラス上に積層することもできる。また、厚さ及び寸法は単に例示的なものであり、他の厚さ及び寸法を用いることもできる。

上述したように、他のカルコゲナイドガラスを用いることもでき、例えば、Ge-S、As₂Se₃、As₂S₃、又は、ビスマスのドーブされたGe-Seを用いることができる。(ビスマスをドーブしたGe-Seについては、App1. Phys. A 46, 103～106頁(1988年)の、Guptaらによる「レジスト材料としてのプラズマプロセスされた斜めに積層されたBi-Ge-Se及びAg/Bi-Ge-Seフィルム("Plasma-Processed Obliquely Deposited Bi-Ge-Se and Ag/Bi-Ge-Se Films as Resist Materials")」にて議論されており、ここで参照して引用する。

一つの実施形態では、Se-Ge層をポジタイプのフォトレジスト/グレースケールマスク材料として用いてグレースケールマスクを作ったり、Ag-Se-Geをネガタイプのフォトレジストとして用いて深さパターンを基板に転写することもできる。Se-Geに形成されたグレースケールパターンはグレースケールマスク

基板に転写してもよい。追加的な材料の層を本発明の利点を失わせることなく積

層することもできよう。さらに、他の方法によるカルコゲナイド層や銀の層の積層も、層と基板のエッチングと同様、可能であって、請求の範囲に明示された本発明の範囲から逸脱することなく実施可能である。

【図1】

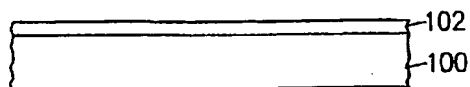


FIG. 1

【図2】

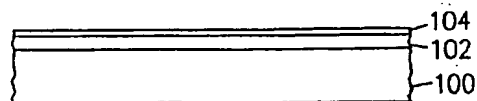


FIG. 2

【図3】

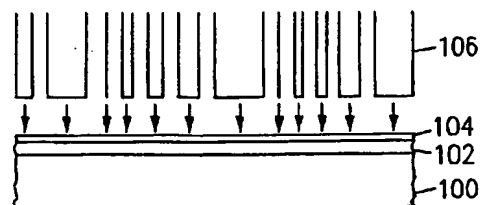


FIG. 3

【図4】

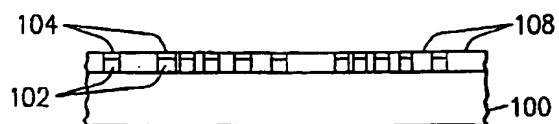


FIG. 4

【図5】

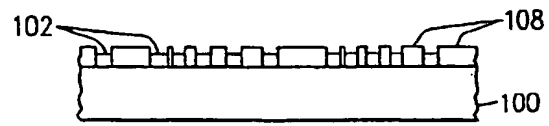


FIG. 5

【図6】

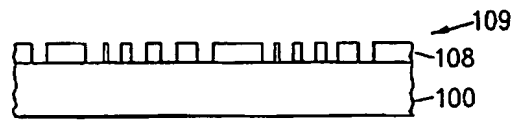


FIG. 6

【図7】

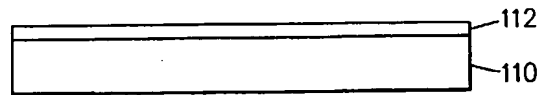


FIG. 7

【図8】

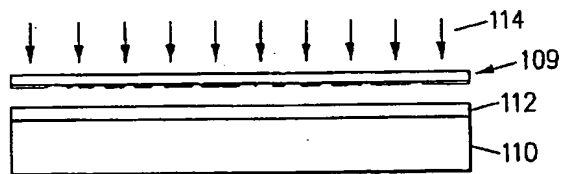


FIG. 8

【図9】

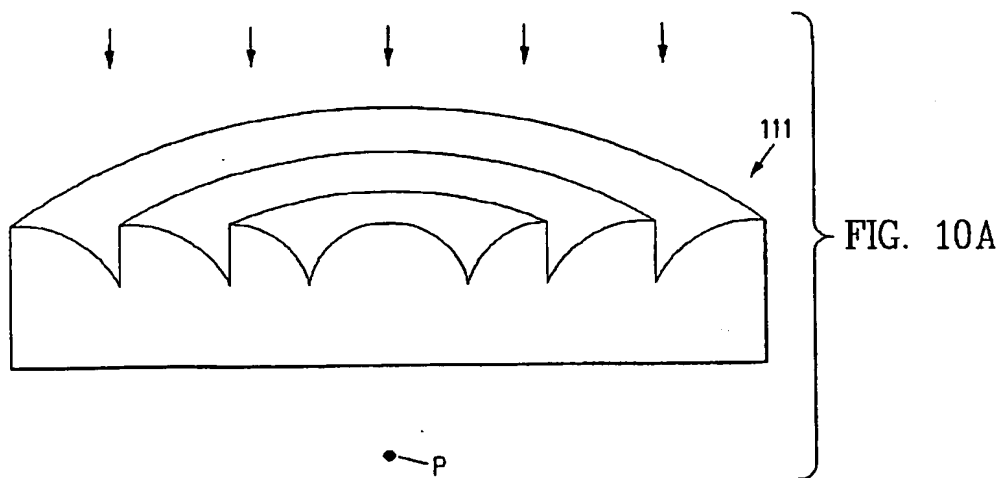


FIG. 9

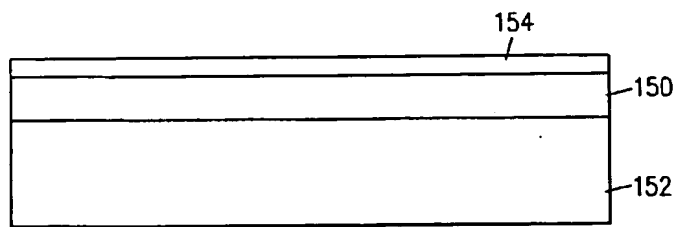
【図10】



【図10】



【図11】



【図12】

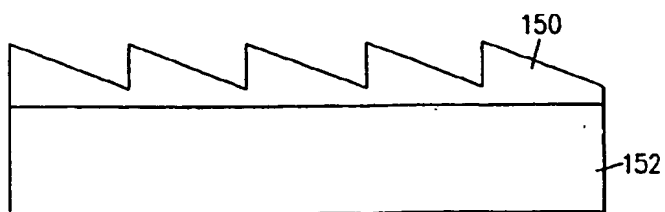


FIG. 12

【図13】

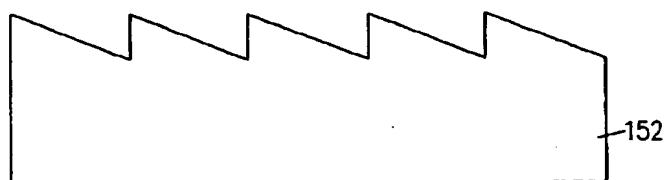


FIG. 13

【図14】

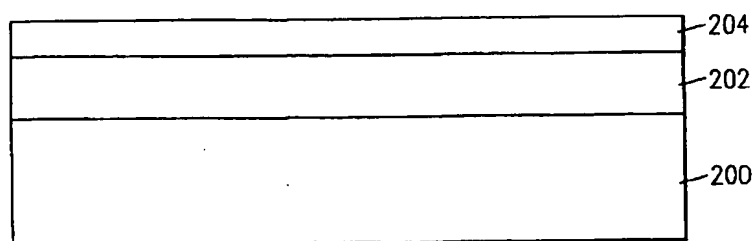


FIG. 14

【図15】

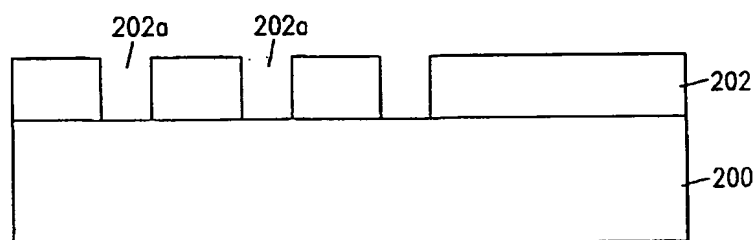


FIG. 15

【図16】

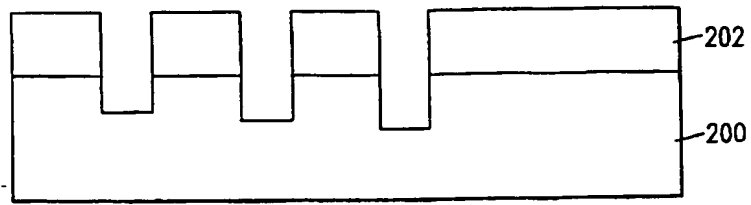


FIG 16

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.

PCT/US 98/09373

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 6 G03F1/14 G03F1/08 G03F7/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 6 G03F

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	GB 2 179 472 A (SECR DEFENCE) 4 March 1987 see the whole document	1-26
Y	DE 44 35 022 A (HERTZ INST HEINRICH) 28 March 1996 see the whole document	1-26
Y	US 4 127 414 A (MIZUSHIMA YOSHIHIKO ET AL) 28 November 1978 see column 10, line 46 - line 50 see column 4, line 19 - column 5, line 10 -/--	1-26

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance: the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance: the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"S" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

8 September 1998

Date of mailing of the international search report

21/09/1998

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel: (+31-70) 340-2040, Tx: 31 661 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Haenisch, U

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.

PCT/US 98/09373

C. (Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim no.
Y	<p>DATABASE WPI Section Ch, Week 7849 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class L01, AN 78-89066A XP002076767 & JP 47 027218 A (CANON KK) , 27 October 1972 see abstract</p>	1-26
Y	<p>PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 006, no. 195 (P-146), 5 October 1982 & JP 57 105739 A (FUJITSU LTD), 1 July 1982 see abstract</p>	1-26
Y	<p>DATABASE WPI Section Ch, Week 7702 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class G06, AN 77-02748Y XP002076768 & JP 51 136287 A (NIPPON TELEG & TEL CORP) , 25 November 1976 see abstract</p>	1-26
A	<p>B. SINGH ET AL.: "Sub-50-nm Lithography in Amorphous Se-Ge Inorganic Resist by Electron Beam Exposure" APPLIED PHYSICS LETTERS, vol. 41, 15 November 1982, pages 1002-1004, XP002076766 New York, USA see page 1002, column 1, line 1 - line 25</p>	

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No.

PCT/US 98/09373

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
GB 2179472 A	04-03-1987	NONE	
DE 4435022 A	28-03-1996	NONE	
US 4127414 A	28-11-1978	JP 1286146 C	31-10-1985
		JP 52150012 A	13-12-1977
		JP 59034295 B	21-08-1984
		JP 53060638 A	31-05-1978
		FR 2354577 A	06-01-1978
		GB 1529037 A	18-10-1978

フロントページの続き

- (72)発明者 ソーントン アーノルド オー
アメリカ合衆国 カリフォルニア州
95132 サン ホセ ホーステッター ロ
ード 3141
- (72)発明者 イングヴェルゼン ヤン
アメリカ合衆国 カリフォルニア州
94102 サン フランシスコ ハイト ス
トリート 361
- (72)発明者 ダッシュナー ヴァルター
アメリカ合衆国 カリフォルニア州
94040 マウンテン ヴィュー フェイエ
ット ドライブ 2680-#304

*** NOTICES ***

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

Inorganic chalcogenide glass was used. A gray-scale mask and technical field of depth pattern imprint technical invention This invention relates to manufacture of a gray-scale mask, and a depth pattern imprint procedure.

Especially this invention relates to using inorganic chalcogenide glass for the information imprint to the substrate of the gray-scale mask of an analog extended with high resolution from production and a gray-scale mask.

Background technique The gray-scale mask is useful to although [of various three dimensions / manufacturing optical equipment] mechanical and electric. For example, especially a gray-scale mask is used for producing the elaborate geometrical structure or the geographical feature which is needed for making the mechanical structure in the gestalt or the optical structure of an electrostatic field. A gray-scale mask may be used for the micro optical equipment for [which has refractive power] producing the complicated gestalt which reaches and is used for a diffractive optical element and which was defined clearly. For example, a gray-scale mask may be used for producing a small diffraction lens like the blaze phase zone plate lens used for an optical head which B.Block and A.Thornton apply on April 11, 1997, and refers to here and is quoted, and which is indicated by the United States patent application 08th / No. 833,608 (name of invention "the optical head ("Optical Head with a Diffractive Lens") equipped with the diffraction lens").

A gray-scale mask is a two-dimensional front face which has the optical transparency property of changing. The variate of an optical transparency property expresses three-dimension information like the profile of height thru/or the pattern of the depth. A gray-scale mask is used for imprinting three-dimension information to the resist layer on a substrate by photograph sensitization and development, and the adjusted resist thickness is left behind. Three-dimension information is included in the thickness by which the resist layer was adjusted, continues, is imprinted by the well-known etching process to a substrate, and, thereby, makes a desired depth pattern to a substrate according to it. Therefore, the substrate processed as a result will include the three-dimension information expressed as change of the optical transparency property of a gray-scale mask at the beginning as a physical profile.

A gray-scale mask is made based on a transparent substrate like the glass which it comes to cover with the opaque metal layer which can be etched easily generally. A chromium compound (Chrome) is often used because a laminating and etching are easy in addition to other reasons. Gray scale can be made by copying the dot thru/or pixel which appears as a transparent hole of a chromium mask. For example, 449 pages of Microelectronic Engineering No. (1994) 23, Y. -- it is based on Oppliger and others -- "formation () of the three-dimension configuration in optical and one step using the gray tone mask for the application of a micro electro nick ["One-step 3D Shaping Using a Gray-Tone] Mask for Optical and Microelectronic Applications", 71 pages of 2783 SPIE(s) (1996), K -- imprint - () of preparation of the gray tone lithography-mask data in "1 level by Reimer and others, and a pattern ["One-Level Gray-Tone Lithography-Mask Data Preparation] It is described by and Pattern Transfer" and quotes with reference to [here] both reference. On the contrary, gray scale may be made from arranging an opaque

pixel on the transparent field. There were almost no needs for the gray-scale mask of the analog extremely extended with high resolution till recently. It can be made to extend by making a pixel smaller, approaching very much and arranging a pixel mutually, if the gray scale of an analog are required, and since this can be approximated more to a continuous transparency property in XY flat surface, it is useful. However, the gray-scale mask of the analog extended with high resolution is needed in order now to make the lens of the high resolution for the premature start slider in the optical head indicated by the United States patent application 08th / No. 833,608.

The ingredient by which current use is carried out at the gray-scale mask causes a practical limitation of the resolution of a gray-scale mask. For example, if the direct writing by the electron beam (e-beam) is used, the small geometrical field to the line breadth of about 0.02 micrometers will be able to be drawn. However, the chromium compound currently generally used on a gray-scale mask cannot bear the same resolution as this. A chromium compound is an isotropic ingredient, and when it so etches with a liquid, the problem relevant to isotropic etching and the most remarkable thing are that it is also considering an undercut as a fault. Since the resolution and exact reappearance of three-dimension information of a gray-scale mask will be decided by the size of a pixel, homogeneity, and the accuracy of change after all, its undercut is not desirable. These parameters are restricted by the precision of the edge which the ingredient used for a gray-scale mask permits. a hole with a transparent pixel -- be -- an opaque dot -- be -- since it is demarcated by those edges, the size of a pixel is remarkably changed as the edge of a small pixel is indefinite. It is difficult to control the process of an undercut. Therefore, in an isotropic gray-scale mask ingredient like a chromium compound, the size of a pixel, homogeneity, and the accuracy of change are restricted. In addition, an undercut restrains that a pixel approaches mutually, and this accumulates it, and it restricts the escape of analog gray scale. an isotropic ingredient -- setting -- the rate of lateral etching -- the etch rate to a lower part, and an outline -- it is the same. Therefore, in the gray-scale mask of a chromium compound, the minimum distance between two pixels serves as a twice as many outline of the thickness of a resist as this. This limit is harmful especially when making the extended analog gray-scale mask.

The undercut produced in a wet etching process may be able to avoid a chromium compound by carrying out dry etching. However, a dry etching process has the effectiveness which is not desirable as for others. A dry etching process will produce uncontrollable redeposition, therefore will cover a pixel out of an intention of an ingredient. Dry etching does damage to the ingredient of a mask and a substrate again. The damage to a mask ingredient produces the hole or the excessive pixel which is not expected to a mask, and the damage to a substrate will bar the permeability over the light of a gray-scale mask. The gray-scale mask made from the chromium compound has interference, a standing wave, and a problem in transfer of light like diffusion again. These problems originate in the reflective force of a chromium compound, and the front face made between etching processes, and become the unstable cause of an exposure in the depth from which a resist differs.

One answerback to a request on the analog gray-scale mask which higher resolution extended is using the glass of high energy beam induction ("High Energy Beam Sensitive:HEBS") as indicated by U.S. Pat. No. 5,078,771 which refers to here and is quoted and which was given to C.Wu and others on January 7, 1992. Although HEBS glass can produce a high-definition gray-scale mask, for now, HEBS glass is not available glass commercially, therefore it is standardly difficult to receive. Usual is the glass substrate of a different presentation, HEBS glass requires special handling and a manufacturing cost attaches it highly. In addition, HEBS glass cannot be optimized to a concrete demand. HEBS glass becomes opaque by strong ultraviolet radiation, and restricts usable wavelength. Therefore, HEBS glass does not have the diactinism of a large band satisfying as a gray-scale mask.

Epitome of invention The inorganic chalcogenide glass which can come to hand easily, selenium germanium, etc. are used for producing the gray-scale mask of high resolution. With one operation gestalt, the layer of the selenium germanium covered with sputtering or vacuum deposition by the substrate is equipped with a series of columns arranged at right angles to a substrate. Column structure makes it possible to demarcate and control a edge the diameter of a single column, and within the limits of about 10nm.

Especially column structure prevents the undercut in an etching process again, when wet etching is used. Therefore, the analog gray-scale mask which high resolution extended using chalcogenide glass like selenium germanium can be produced, and the size which is a pixel, homogeneity, and change are controlled correctly.

A gray-scale mask is made from covering a substrate with a selenium germanium layer and covering this with an after that still thinner silver content layer. If it writes in with ultraviolet-rays light, an X-ray, or an electron beam, silver will be diffused in a selenium germanium layer. The optical dope is carried out with silver and the field where the selenium germanium layer was irradiated is not dissolved in an alkaline solution. Therefore, the field which is not irradiated is removed by etching simply the silver which was not diffused in the acidic solution, and it removes a lower layer selenium germanium layer with an alkaline solution continuously. The selenium germanium with which the optical dope of the silver was carried out remains, and an ultraprecise gray-scale mask is made.

Some phenomena for using selenium germanium as the ingredient which excelled for the high resolution gray-scale mask arise. Since column structure is exposed to the edge of a pixel, the phenomenon of 1 known as APODIZATION ("apodization") is produced on the boundary of a edge. APODIZATION raises resolution by attenuating interference. Moreover, since selenium germanium has a high rate of light absorption, this abolishes the standing wave effectiveness. In addition, there is edge sharp-ized effectiveness by the silver diffused in selenium germanium.

The gray-scale mask of chalcogenide glass is used for stamping information as modulated thickness which changes continuously on the organic photoresist by which the laminating was carried out on the inorganic substrate, or the photoresist of inorganic chalcogenide glass. If a chalcogenide glass photoresist is used, the advantage of the high resolution of a chalcogenide resist and an advantage with both compatibility to the inorganic substrate of an inorganic resist are enjoyable. An inorganic resist imprints the gray scale information to a substrate easily after that.

With other operation gestalten, selenium germanium is not wet etching and dry etching is carried out. With such an operation gestalt, selenium germanium does not need to include the structure of a column. Easy explanation of a drawing Drawing 1 - drawing 6 are the simple cross-sectional views having shown the mask substrate with which the approach of making a gray-scale mask is performed in inorganic chalcogenide glass by this invention.

Drawing 7 - drawing 10 are the simple cross-sectional views having shown the substrate lens with which the approach of imprinting depth pattern information from a gray-scale mask to a lens substrate using an inorganic chalcogenide glass resist by this invention is performed.

Drawing 10 A is the perspective view which fractured the zone plate lens produced using the approach by this invention in one half, and saw it from the front.

Drawing 11 - drawing 13 are the simple cross-sectional views having shown the manufacture approach of the gray-scale mask by other operation gestalten of this invention.

Drawing 14 - drawing 16 are the simple cross-sectional views having shown the manufacture approach of the mask by still more nearly another operation gestalt of this invention.

Detailed description Change of an optical transparency property is used for expressing three-dimension data like the profile of height, or a depth pattern two-dimensional with a gray-scale mask. The information on a gray-scale mask is recorded as the small dot or pixel of various sizes and a pitch (namely, the number of the pixels per unit area). The method of using a pixel for forming gray scale should put together as Pulse-Density-Modulation; which uses the pixel of the pulse-width-modulation; (2) fixed size which uses the pixel of different size in a fixed pitch in a different pitch or : (1) (3) pulse width modulation, and Pulse Density Modulation which have three kinds. Since these approaches are well understood to this contractor, it will not be necessary to explain in more detail here.

There is also a thing using the thickness modulation of an optical absorption layer as other methods of manufacturing a gray-scale mask. For example, the gray-scale mask which modulated thickness (as opposed to modulating a pixel) is producible.

It depends for the accuracy and resolution of a gray-scale mask on the size of a pixel, homogeneity, and control of change. These properties are restricted by control of the precision of the edge of a pixel. It is

because a pixel is demarcated by the edge, so the area of a pixel is changed a lot as the edge of a pixel is irregular when especially a pixel is minute. In addition, in order to attain the extended analog gray scale, the degree of freedom of the process which a pixel is kept away mutually, or can be made to be able to approach and can be arranged is needed.

Inorganic chalcogenide glass ("inorganic chalcogenide glass") has the property as an ingredient which excelled for making the gray-scale mask which high resolution extended. It adds to the element of twist electropositivity like germanium, and chalcogenide glass is a selenium ("selenium"), a tellurium ("tellurium"), or sulfur ("sulfur").

** -- it is the matter containing one of the chalcogen [like] ("chalcogen"). Therefore, the ingredients which chalcogenide glass contains are Se-germanium, Se-S-germanium, Se-Te-germanium, Se-Sn-germanium, etc. When a laminating is carried out as a film rather than 3 micrometers on a substrate, chalcogenide glass has the structure which consists of a series of columns, and each diameter is about 10nm. Column structure is perpendicularly arranged to a substrate and bars the undercut from a side face during etching. Probably, the edge which there was no undercut, and was etched in Se-germanium since the diameter of a column was small has the precision of about 10nm. Therefore, according to chalcogenide glass, a precise pixel can be made from microscopic **.

The layer of inorganic chalcogenide glass, for example, the Se-germanium layer of the atomic weight of 20%Se/80%germanium, becomes the photoresist/masking material of NEGATAIPU by carrying out an optical dope with silver (Ag). About the processing which carries out an optical dope by Ag, to this Se-germanium In 31 Applied Physics Letters No. 3 161 pages (August 1, 1977) A. "The new inorganic electron resist ("A New Inorganic Electron Resist of High Contrast") of high contrast" of Yoshikawa and others, Journal of Vacuum Science Technology In 16-volume No. 6 1977 pages (November, 1979 / the December issue) K -- the high resolution photolithographic technique () of the bilayer for using for a wafer in L.Tai's and others "step and/or reflecting surface ["Bilevel High Resolution Photolithographic Technique] It argues about for Use with Wafers with Stepped and/or Reflecting Surfaces"" and quotes with reference to [here] these.

After carrying out the laminating of the Se-germanium layer on a transparent substrate, Ag layer with the thin thickness of about 10nm is covered with RF sputtering or vacuum deposition on a Se-germanium layer. The laminating of Ag layer can perform a Se-germanium layer in the water solution of AgNO₃ by being immersed. If it writes in by the electron beam, the X-ray, or ultraviolet-rays light, irradiated Ag will be diffused in the column structure of Se-germanium, and fusing of the field irradiated by this to an alkaline solution like KOH will be lost. After that, etching removal is carried out with an acidic solution like HNO₃-HCl-H₂O, and Ag which has not received the exposure exposes a lower layer Se-germanium layer. and the Se-germanium layer which now was exposed and which is not doped -- NH₄ -- it is removed using an alkaline solution like OH, KOH, and NaOH. The part of the Se-germanium layer by which the optical dope of Ag was carried out corresponding to the field irradiated by an electron beam, an X-ray, or ultraviolet-rays light is not influenced depending on an alkaline solution. Therefore, the gray-scale mask which has on a substrate the Se-germanium layer which Ag which remains as a negative of a gray-scale pattern diffused is made. A gray-scale mask may be used with the Se-germanium layer which Ag diffused, or etches a gray-scale pattern with a means like a well-known etching process ("reactiveion etching"), for example, reactive ion etching, chemical assistant ion beam etching ("chemically assisted ion beam etching"), and ion etching ("ion milling"), and is good also as a gray-scale mask substrate.

If the write-in device of high resolution like an electron beam is used, it will be imprinted by the total thickness of a Se-germanium layer, an undercut twisting a gray-scale pattern substantially, and having a edge with a precision of 10nm. Since there is no undercut substantially, in a Se-germanium layer, the gray scale of a pixel which approached more nearly mutually compared with having been possible with an isotropic ingredient like a chromium compound can be made. According to the Se-germanium ingredient, the size of a pixel, homogeneity, and the control of change and contiguity-izing of a pixel which is needed for producing the analog gray-scale mask which super-high resolution extended are attained.

Using inorganic chalcogenide glass for making a high resolution gray-scale mask has other advantages. For example, Se-germanium has a high light absorption ratio, for example, it is $2.5 \times 10^5 \text{ cm}^{-1}$ in 400nm, and leads to this losing a standing wave. Therefore, Se-germanium can avoid the disadvantageous side effect resulting from a standing wave [illuminance / in the depth from which it differs in a resist] like fluctuation. In addition, the process called APODIZATION at the edge of a pixel arises. In APODIZATION, interference declines for geometrical structure like the column structure looked at by Se-germanium glass which is not equal. Moreover, quick diffusion of Ag from a field to the irradiated field which is not irradiated produces edge sharp-ized effectiveness, and this compensates the diffraction effect. About this phenomenon, it is Solid State Technology. It argues about E.Ong of the page 155 of the June, 1984 issue, and "two or more layer resist for the optical lithography of a detailed line ("Multilayer Resists for Fine Line Optical Lithography")" by E.L.Hu, and quotes with reference to [here] this.

In addition, since a Se-germanium layer is ****-like, it can be covered, without spoiling resolution also to the substrate which has the substrate which has a level difference thru/or the complicated topography. It is not necessary to perform spin-on (spin on) with a fluid, and this can be called advantage in the laminating of Se-germanium, in view of an environmental viewpoint. Furthermore, the laminating of Se-germanium is carried out on a transparent substrate to the ultraviolet-rays light of a large band. Since such a smaller pixel that the wavelength of light becomes short could be formed, this is an advantage. Moreover, the ingredient used for an etching process like a sodium hydroxide is [that it is easy to control as compared with the ingredient used for etching of a certain kind of organic resist] safe comparatively in environment.

Therefore, when producing a high resolution gray-scale mask, inorganic chalcogenide glass like Se-germanium has especially very detailed pixel size, and if it connects with the gray scale of the extended analog, it can be said to excel an isotropic ingredient like a chromium compound.

The gray-scale mask of Se-germanium can also be used for imprinting information to the organic resist on an inorganic substrate as a phase which imprints gray scale information to the substrate itself.

However, inorganic chalcogenide glass can also be used as a photoresist of POJITAIPU instead of using an organic resist. Therefore, a gray-scale mask can stamp information as thickness modulated by the Se-germanium layer, and this is imprinted by the inorganic substrate.

It is 28 Applied Physics Letters No. 3 145 pages (February 1, 1976) to use Se-germanium chalcogenide glass as a photoresist of POJITAIPU.

It comes out. "The new application ("New Application of Se-germanium glasses to Silicon Microfabrication Technology") to the silicon micro manufacturing technology of Se-germanium glass" of H.Nagai and others, It can set to 29 Applied Physics Letters No. 10 677 pages (November 15, 1976).

A. New inorganic photoresist which carried out photograph dope use of Ag at Yoshikawa's and others "Se-germanium glass film () ["A Novel Inorganic Photoresist Utilizing Ag Photodop] It argues about in ginSe-germanium Glass Films"" and quotes with reference to these reference here.

The Se-germanium layer has the alternative etching effectiveness useful as a positive photoresist. It becomes large an etch rate [like NaOH-H₂O, KOH-H₂O, NH₄OH-H₂O, or (CH₃)₂NH] in an alkaline solution whose Se-germanium layer by which photograph sensitization was carried out is compared with the Se-germanium layer which has not been exposed. Therefore, the pattern of light may be irradiated from a gray-scale mask at the Se-germanium layer by which the laminating was carried out on a transparency substrate like a fused silica, without covering with Ag layer. When a Se-germanium layer is etched in an alkaline solution, the field which received more photon dosage is etched at a rate quicker than the field which received photon dosage few.

Therefore, the Se-germanium resist layer which has the modulated thickness remains even after etching. The modulated thickness is good to imprint to the substrate itself by the well-known approach, reactive ion etching, chemical assistant ion beam etching, ion etching, etc. An inorganic chalcogenide resist has compatibility from an inorganic substrate ingredient rather than an organic resist. Therefore, there is almost no difficulty about the temperature rise leading to the resist flow in an ion etching process or other problems.

A gray-scale mask can also be made using a Se-germanium layer, without using Ag layer mentioned above. With such an operation gestalt, a Se-germanium layer acts as the photoresist/a masking material of POJITAIPU to a gray-scale mask.

Furthermore, a gray-scale mask imprints the pattern to the photoresist of NEGATAIPU by arranging Ag layer so that a chalcogenide glass resist may be covered. With this operation gestalt, the excessive process which carries out etching removal of Ag which has not received the exposure in an acidic solution is needed, and the Se-germanium layer which is not doped is etched with an alkaline solution after that.

As shown in drawing 1, the process which produces a gray-scale mask using an inorganic chalcogenide resist can begin the Se-germanium layer 102 from carrying out a laminating on a transparent substrate 100 like a quartz or fused-silica glass. The inorganic layer 102 can also consist of other chalcogenide glass, for example, Se-S-germanium, Se-Te-germanium, or Se-Sn-germanium. In a room temperature, the laminating of the Se-germanium layer 102 can be carried out by RF sputtering of vacuum deposition or Ar ambient atmosphere. However, sputtering produces the more excellent adhesion. The presentation range is not so important although the presentation of the Se-germanium layer 102 is the atomic weight of abbreviation Se80 and germanium20. Although the thickness of the Se-germanium layer 102 is about 300nm, about 30-3000nm is sufficient as this range.

As shown in drawing 2, about 10nm thin Ag layer 104 deposits on the Se-germanium layer 102. (In other operation gestalten, although a layer 104 is an ingredient containing silver, it does not need to be pure silver.) On the other hand as law, there is a water solution which contains Ag in a room temperature, for example, the approach immersed in AgNO₃, about the substrate 100 which has the Se-germanium layer 102 in order to carry out the laminating of the Ag layer 104.

As shown in drawing 3, direct writing of the gray-scale pattern is carried out on the Ag layer 104 by the electron beam 106 combining pulse width modulation and Pulse Density Modulation. The exposure of an electron beam can be attained using a well-known technique in this industry. As shown in drawing 3, the width of face of an electron beam 106 changes according to desired photon dosage. However, a gray-scale pattern can also be made using either Pulse Density Modulation or Pulse Density Modulation. Of course, a calibration and the optimization procedure of a process are used in order to attain a desired final depth pattern on a substrate, and to make a suitable gray-scale pattern. However, since this industry is sufficient as these procedures and it is known, the further detail is not explained here.

Ag is diffused in the Se-germanium layer 102, and makes the irradiated field produce the Ag-Se-germanium layer 108 by drawing of an electron beam, as shown in drawing 4. This Ag-Se-germanium layer 108 is not dissolved in an alkaline solution.

As shown in drawing 5, etching removal of the field which is not irradiated among the Ag layers 104 is carried out with an acidic solution like HNO₃-HCl-H₂O, H₂SO₄-H₂O₂, or HCl-H₂O-H₂O, and, thereby, the Se-germanium layer 102 by which a lower layer is not doped is exposed. (With other operation gestalten, Ag of a field which has not received the exposure is also removable with other techniques like the reactive ion etching which used CF₄, CF₄+O₂, or C₂F₆+O₂.)

Next, as shown in drawing 6, the exposed Se-germanium layer 102 which is not doped is etched using KOH-H₂O. Other alkaline solutions, NaOH-H₂O, NH₄OH-H₂O, or (CH₃)₂NH can also be used. (The Se-germanium layer exposed further is also removable with other techniques like the reactive ion etching which used C₂F₆+O₂.) Therefore, the Ag-Se-germanium layer 108 is left behind on a substrate 100, and makes the gray-scale Se-germanium mask 109.

Then, the depth pattern information on the gray-scale Se-germanium mask 109 is imprinted by the substrate, for example, makes a lens as follows. As shown in drawing 7, a lens substrate 110 like fused-silica glass is covered by the Se-germanium resist 112 by way which was mentioned above.

As shown in drawing 8, the gray-scale Se-germanium mask 109 is used for illuminating the Se-germanium resist 112 using the mask alignment instrument and the light source 114 of a common type. Other lighting is well known by this contractor and it is also possible to use these. In addition, it can be used, the gray-scale mask made with chromium or other ingredients also enjoying the advantage using a chalcogenide glass photoresist.

Next, the Se-germanium resist 112 is etched in the water solution of KOH.

The part which received many photon dosage among the fields of the Se-germanium resist 112 dissolves photon dosage at a rate quicker than the part received few. Therefore, as shown in drawing 9 after etching, the layer of the Se-germanium resist 112 with the modulated thin thickness proportional to the received photon dosage is left behind.

Finally, a substrate 110 uses the process of a common type like reactive ion etching, and is etched. Chemical assistant ion beam etching, ion etching, or these three sorts of combination may be used instead. Since both the Se-germanium resist 112 and the substrate 110 are inorganic compounds, reproducible relation exists between the etch rate of a layer 112, and the substrate 110 with which the optimized gray-scale mask produces a desired profile. In addition, concern about the resist flow resulting from a temperature rise or the problem which is not desirable as for others is made into min. As shown in drawing 10, the pattern from the gray-scale Se-germanium mask 109 is imprinted by the substrate 112.

As shown in drawing 10, the top face of a substrate 110 contains the pattern of a three dimension. This pattern is a blaze zone plate lens as shown in the cross-sectional view of drawing 10. Drawing 10 A shows this blaze zone plate lens more completely. During use, light penetrates the zone plate lens 111 and connects a focus to the small point P. The lens of drawing 10 A is the MAG as explained by said quoted application 08th / No. 833,608. - It can be used as a part of read in head of an optical or optical disk drive, or read-write head. This lens can be mass-produced with a lithography technique. With other operation gestalten, the gray-scale mask by this invention can be used, and work pieces other than a lens can also be formed. In such a work piece, the substrate 110 contains two or more layers of an ingredient which is made of the body of a homogeneous ingredient, or is different.

As shown in drawing 10, top-face 110a of a substrate 110 is followed on the inclination of top-face 112a of a germanium-Se layer, and this is defined with the consistency (drawing 8) of the pixel of a mask 109. The amount of the light which penetrates them and illuminates the part of the layer 112 of the pixel bottom increases, so that the consistency of a pixel or an opening hole is enlarged in a mask 109. The amount of germanium-Se removed during etching of a layer 112 decreases, so that the amount of the light which illuminates the part of the germanium-Se layer 112 increases. Therefore, the high part 114 of a layer 112 expresses the field where the consistency of the pixel in a mask 109 or an opening hole is high. Moreover, the low part 116 of a layer 112 expresses the field where the consistency of the pixel in a mask 109 or an opening hole is low.

Drawing 11 - drawing 13 show other operation gestalten of this invention, and the information on gray scale is encoded by the electron beam by controlling the dosage (for example, a coulomb/unit area) of an electron beam, when an electron beam pattern traces a resist top. If drawing 11 is referred to, the process by this operation gestalt can be begun from the phase which carries out the laminating of the chalcogenide glass layer 150 on a substrate 152. Although chalcogenide glass 150 can be formed in the thickness of about 200nm by sputtering, other laminating techniques and thickness can also be used. Then, the laminating of the silver content layer 154, for example, Ag₂Se, with a thickness of 10nm is carried out on the chalcogenide glass layer 150 by ****(ing) glass 150 in AgNO₃ water solution. The structure of drawing 11 is exposed to an electron beam after that, and dosage (a coulomb/unit area) changes here as an electron beam traces the silver content layer 154. The amount of the silver diffused in chalcogenide glass for change of dosage continues and changes to the front face of a layer 150 by the method reflecting change of the amount of electron rays of an electron beam.

Reference of drawing 12 removes the silver content layer 154 which remained for example, with KI/I₂ solution. With one operation gestalt, it is used for dissolving 74.5g KI and I₂ [1.75g] in 50ml water, and dissolving the silver content layer which remains this solution. (About such a process, it is Appl.Phys.Lett.41 volume 10 No. 1002-1004 page (1982), and it is described by Singh's and others "the sub 50nm lithography ("Sub-50 nm Lithography in Amorphous Se-germanium Inorganic Resist by Electron Beam Exposure") of the amorphous Se-germanium inorganic resist by electron beam sensitization", and quotes with reference to this.)

If drawing 12 is referred to, the chalcogenide glass layer 150 will receive etching after that with KOH-

H₂O, NaOH-H₂O, NH₄OH-H₂O, or an alkaline etching solution like 2(CH₃)NH mentioned above. (A layer 150 can also be etched by reactive ion etching, as mentioned above.) Since the amount of the silver diffused in chalcogenide glass depends for the etch rate of chalcogenide glass on the amount of the silver diffused in these depending on the amount of electron rays from an electron beam, the profile of the front face of the chalcogenide glass as a result of reactive ion etching becomes like drawing 12 reflecting the amount of electron rays received into pattern NINGU of an electron beam.

Subsequently, if drawing 13 is referred to, the profile of a layer 150 will be imprinted by the substrate 152. This is attained with one operation gestalt by the reactive ion etching which used SF₆, CBrF₃, CHF₃, or CF₄ as process gas. The chalcogenide glass layer 150 is consumed in this process. Thus, analog profile information is imprinted from a layer 152 to a substrate 150. It comes to form germanium layer with one operation gestalt on a lower layer with a transparent substrate 150. germanium layer is used as a gray-scale mask relevant to light, ultraviolet-rays light, or an X-ray, and the profile information written in germanium layer is imprinted in other resist layers.

with one operation gestalt, the profile information on germanium layer is imprinted by other resist (organic **** -- inorganic) layers in lithography, and this is imprinted next by glass or transparent layer like a quartz. A transparent layer can be used as a lens after that.

Drawing 14 - drawing 16 show the modification of the above-mentioned invention. The substrate 200 is covered with the chalcogenide glass layer 202 and the silver content layer 204 which was mentioned above at drawing 11. Pixel information is drawn in a layer 204 using an electron beam.

Subsequently, if drawing 15 is referred to, the silver content layer 204 is removed, and etching removal will be carried out, and the part by which the chalcogenide glass layer 202 was not exposed will form window region 202a, and, thereby, will expose some substrates 200.

Reference of drawing 16 uses the chalcogenide glass layer 202 as a mask for etching alternatively the part which the substrate 200 exposed. Subsequently, the chalcogenide glass layer 202 is removed.

Also although a concrete operation gestalt is explained, and it illustrates and it excels in order to explain this invention, this invention is not limited to them. For example, the laminating of the layer which replaces with carrying out the laminating of the silver layer on chalcogenide glass, for example, contains silver like the layer of 10nm thickness of Ag₂Se can also be carried out on chalcogenide glass.

Moreover, thickness and a dimension only and can also use other thickness and dimensions.

As mentioned above, germanium-Se which can also use other chalcogenide glass for example, by which germanium-S, AS₂Se₃, AS₂S₃, or a bismuth was doped can be used. (About germanium-Se which doped the bismuth, it is discussed by the "Bi-germanium-Se and the Ag/Bi-germanium-Se film ("Plasma-Processed Obliquely Deposited Bi-germanium-Se and Ag/Bi-germanium-Se Films as Resist Materials")" as a resist ingredient by Appl.Phys.A 46,103-106 page (1988) Gupta and others by which the laminating was carried out aslant by which the plasma process was carried out, and it refers to here and quotes.)

With one operation gestalt, a gray-scale mask can be made or a depth pattern can also be imprinted to a substrate, using Ag-Se-germanium as a photoresist of NEGATAIPU, using a Se-germanium layer as the photoresist / a gray mask ingredient of POJITAIPU. The gray-scale pattern formed in Se-germanium may be imprinted to a gray-scale mask substrate. The laminating of the layer of an additional ingredient can also be carried out without making the advantage of this invention lose. Furthermore, the laminating of the chalcogenide layer by other approaches or a silver layer can also be carried out, without deviating from the range of this invention which was possible and was specified by the claim like a layer and etching of a substrate.

[Translation done.]

* NOTICES *

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.

2. **** shows the word which can not be translated.

3. In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

1. Phase Which Carries Out Laminating of Chalcogenide Glass on 1st Substrate Phase Which Carries Out Laminating of the Silver Content Layer on Said Chalcogenide Glass, Said a part of silver content layer is alternatively irradiated by the gray-scale pattern. It is prodigal. Phase of diffusing silver in said chalcogenide glass within - scale pattern Etching removal of said silver content layer is carried out. It is said cull KOGENAIDOGA by silver removal. The silver which was made to expose a lath and was diffused in said chalcogenide glass is not removed. The phase to leave, The exposed chalcogenide glass is etched and it is said grace KERUPATA. It is on said 1st substrate about the layer of the chalcogenide glass which the silver expressing - N diffused. Phase to leave How to manufacture the gray-scale mask characterized by having.
2. Said chalcogenide glass is a claim characterized by containing a selenium. Approach given in 1.
3. Said chalcogenide glass is a claim characterized by containing germanium. Approach given in a term 1.
4. Said acidic solution is a claim characterized by being HNO₃-HCl-H₂O. Approach given in 1.
5. Said exposed chalcogenide glass is an alkaline water solution containing a hydroxide. Approach according to claim 1 characterized by being etched in inside.
6. Said silver content layer is ** irradiated by the electron beam, ultraviolet-rays light, or the X-ray. Approach according to claim 1 by which it is characterized.
7. Said gray-scale pattern is ** characterized by including the set of a pixel. Approach given in **** 1.
8. Pierce through the chalcogenide glass layer which said silver diffused, and it is E into said 1st substrate. By carrying out TCHINGU, it is the expression of said gray-scale pattern Said 1st [the] Approach according to claim 1 characterized by having further the phase imprinted to a substrate.
9. Phase Which Carries Out Laminating of Chalcogenide Glass Resist on 2nd Substrate, -- said 1st substrate equipped with the chalcogenide glass which said silver diffused -- said cull KOGENA -- the id -- with the phase put and placed on a glass resist It lets said gray-scale pattern pass, and is said chalcogenide glass resist. Phase to illuminate So that the chalcogenide glass resist of the modulated thickness may remain Said KARUKO Phase which etches a GENAIDO glass resist It pierces through the chalcogenide glass resist of said modulated thickness, and is said 2nd radical. By etching into a plate Phase which imprints the expression of said modulated thickness to said 2nd substrate Claim characterized by imprinting the depth pattern characterized by having Approach given in 1.
10. Phase Which Carries Out Laminating of the Chalcogenide Glass Resist on 2nd Substrate, Stage which carries out the laminating of the 2nd layer which contains silver on said chalcogenide glass resist Story, Said 1st substrate equipped with the layer of the chalcogenide glass which diffused said silver is described above. The phase put and placed on the 2nd silver content layer, Said 2nd silver content layer is illuminated through said gray-scale pattern, and it is said GU. As a function of a ball-race kale pattern It is said chalcogenide about said illuminated silver. The phase diffused in a glass resist, The layer containing said 2nd silver is etched and it is cull KOGENAI by silver removal. Silver which was made to expose a DOGARASU resist and was diffused in said chalcogenide glass The phase which is not

removed, Silver of the thickness which etched said chalcogenide glass resist and was modulated The phase of leaving the diffused chalcogenide glass resist, It pierces through the chalcogenide glass resist which the silver of said modulated thickness diffused. By etching into said 2nd substrate Table of said modulated thickness Phase which imprints ** to said 2nd substrate Direction according to claim 1 characterized by imprinting the depth pattern which it comes to have Law.

11. Phase which carries out the laminating of the chalcogenide glass on the 1st substrate, Phase which illuminates said chalcogenide glass by the gray-scale pattern, The chalcogenide glass illuminated by said gray-scale pattern is removed. The layer of the chalcogenide glass expressing a ***** gray-scale pattern is said **. It is etching about said chalcogenide glass until it comes to be left behind on the substrate of 1. Phase which carries out GU How to manufacture the gray-scale mask characterized by having.

12. Phase Which Carries Out Laminating of the Chalcogenide Glass Resist on 2nd Substrate, -- said 1st substrate equipped with the chalcogenide glass which said silver diffused -- said cull KOGENA -- the id -- with the phase put and placed on a glass resist It lets said gray-scale pattern pass, and is said chalcogenide glass resist. The phase to illuminate, Said chalcogenide glass resist is etched in an alkaline solution. Phase of leaving the chalcogenide glass resist of the modulated thickness It pierces through the chalcogenide glass resist of said modulated thickness, and is said 2nd radical. By etching into a plate It is the expression of said modulated thickness Said 2nd [the] Phase imprinted to a substrate Approach according to claim 11 characterized by imprinting the depth pattern which it comes to have.

13. Phase Which Carries Out Laminating of the Chalcogenide Glass Resist on 2nd Substrate, Stage which carries out the laminating of the 2nd layer which contains silver on said chalcogenide glass resist Story, It is said 1st substrate equipped with the chalcogenide glass which said silver diffused Said 2nd [the] The phase put and placed on the layer containing silver, The layer which contains said 2nd silver through said gray-scale pattern is illuminated. As a function of said gray-scale pattern It is said KARUKO about said illuminated silver. The phase diffused in a GENAIDO glass resist, The layer containing said 2nd silver is etched and it is said cull scorch by silver removal. A NAIDO glass resist is exposed and it is spread in said chalcogenide glass. The phase which it leaves, without **** removing, Silver of the thickness which etched said chalcogenide glass resist and was modulated The phase of leaving the diffused chalcogenide glass resist, It pierces through the chalcogenide glass resist which the silver of said modulated thickness diffused. By etching into said 2nd substrate Expression of said modulated thickness Phase imprinted to said 2nd substrate It is a publication to claim 12 characterized by imprinting the depth pattern which it comes to have. Approach.

14. Layer to which the laminating of the chalcogenide glass which forms a gray-scale pattern was carried out Structure characterized by having the substrate which it has.

15. Said chalcogenide glass is a claim characterized by containing a selenium. Structure given in 14.

16. Said chalcogenide glass is a claim characterized by containing germanium. Structure given in a term 14.

17. In the layer of said chalcogenide glass which forms said gray-scale pattern Structure according to claim 14 characterized by having spread silver.

18. Phase Which Forms Chalcogenide Glass Layer on 1st Substrate Phase Which Forms Silver Content Layer on Said Chalcogenide Glass Layer, An electron beam is applied to said silver content layer, and, thereby, it is said chalcogenide glass. The phase which writes profile information in a layer, Phase of removing said silver content layer Said chalcogenide glass layer is etched and it is written in with said electron beam. Phase which forms the profile expressing a ** pattern in said chalcogenide glass layer Approach characterized by having.

19. Phase which imprints a pattern to said substrate through said chalcogenide glass layer Approach according to claim 18 characterized by having further.

20. a layer top with said transparent substrate -- germanium layer -- having -- thereby -- after the phase of said imprint -- are and the part to which said germanium layer was left behind expresses a gray-scale mask -- the description The approach according to claim 19 of carrying out.

21. Phase which carries out the laminating of the chalcogenide glass layer on a substrate Phase which

irradiates said chalcogenide glass alternatively Said chalcogenide glass is etched and it is said KARUKO about a three-dimension pattern. Phase formed into GENAIDO glass Phase which imprints the three-dimension pattern in said chalcogenide glass to said substrate Approach characterized by having.

22. Said substrate is transparent, said three-dimension pattern uses said substrate as a lens, and it is **. Approach according to claim 21 characterized by carrying out a **.

23. It is the approach of using a gray-scale mask, and is said gray-scale mask. It has the chalcogenide glass layer by which thickness was modulated, and said approach is described above. Phase which irradiates a resist layer through the chalcogenide glass layer by which thickness was modulated It has and, thereby, is said register about the thickness pattern in said chalcogenide glass layer. Approach characterized by imprinting in a strike layer.

24. Said resist layer is a claim characterized by being other chalcogenide glass layers. Approach given in a term 23.

25. the approach of using a gray-scale mask -- it is -- said gray-scale mask a chalcogenide layer -- having -- said a part of chalcogenide layer -- alternative -- removal -- A **** cage and said approach irradiate a resist layer through said chalcogenide layer. a phase -- having -- thereby -- the gray scale information in said chalcogenide layer -- before Approach characterized by imprinting in an account resist layer.

26. By preparing a pixel into said chalcogenide layer, it is said GURESUKE. - RU information is claim 25 characterized by said chalcogenide layer encoding. The approach of a publication.

[Translation done.]

* NOTICES *

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DRAWINGS

[Drawing 1]

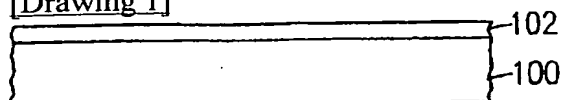


FIG. 1

[Drawing 2]

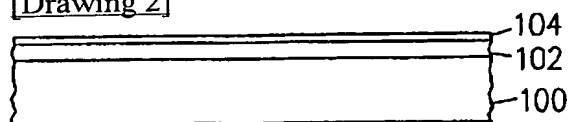


FIG. 2

[Drawing 3]

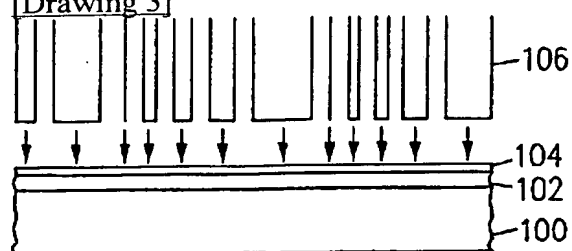


FIG. 3

[Drawing 4]

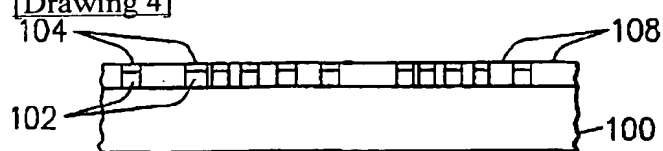


FIG. 4

[Drawing 5]

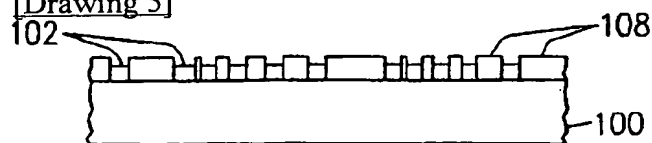


FIG. 5

[Drawing 6]

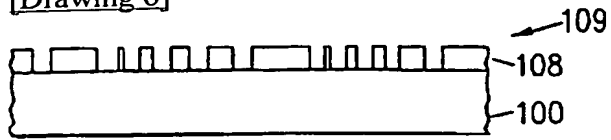


FIG. 6

[Drawing 7]

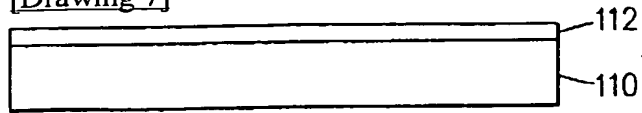


FIG. 7

[Drawing 8]

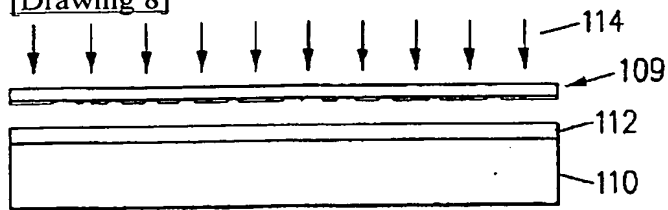


FIG. 8

[Drawing 9]

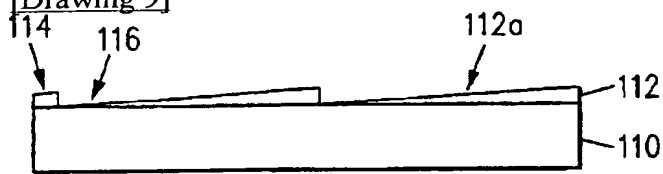


FIG. 9

[Drawing 10]

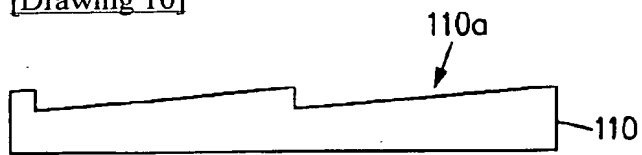
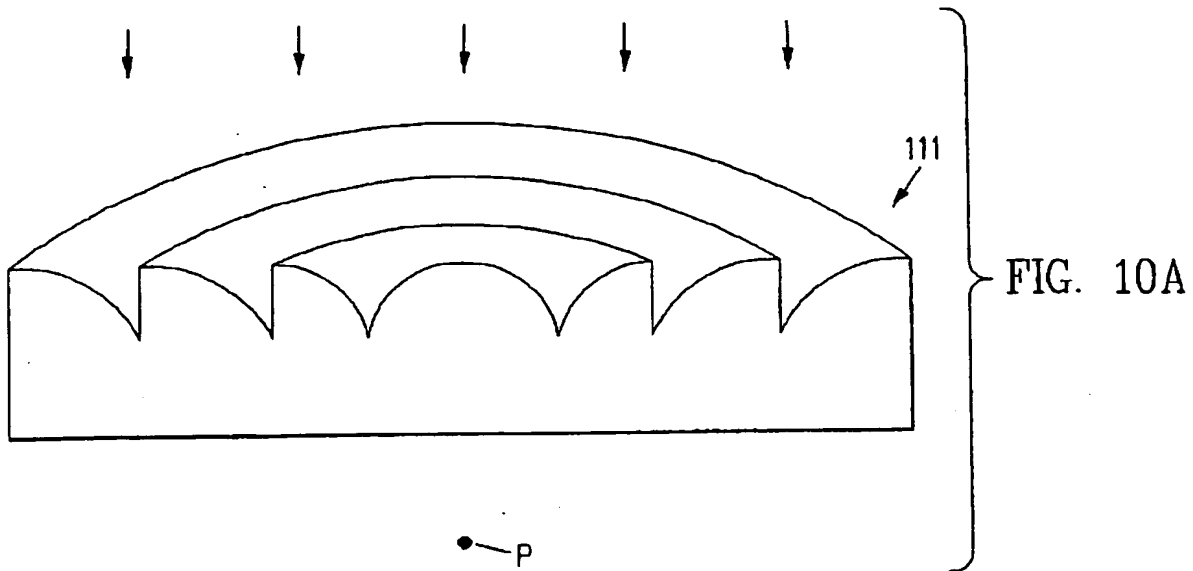


FIG. 10

[Drawing 10]



[Drawing 11]

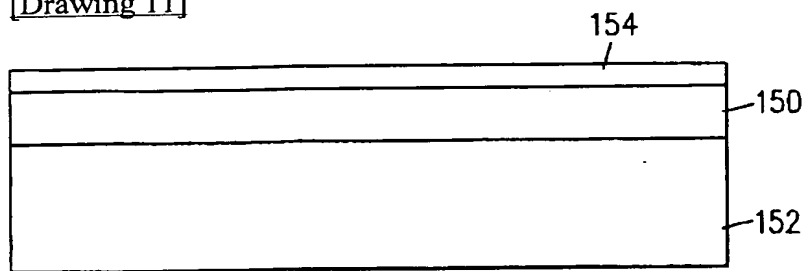


FIG. 11

[Drawing 12]

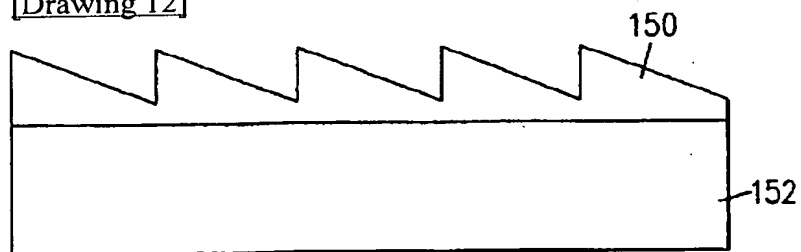


FIG. 12

[Drawing 13]

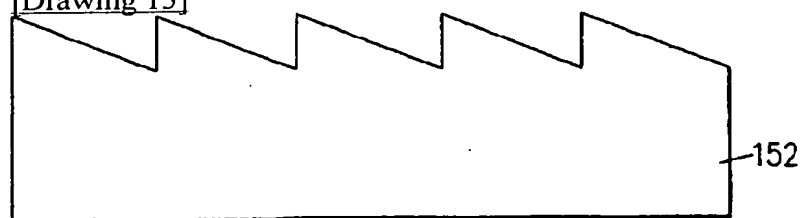


FIG. 13

[Drawing 14]

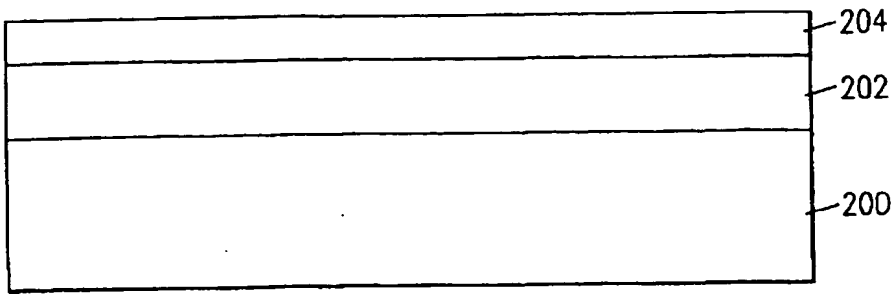


FIG. 14

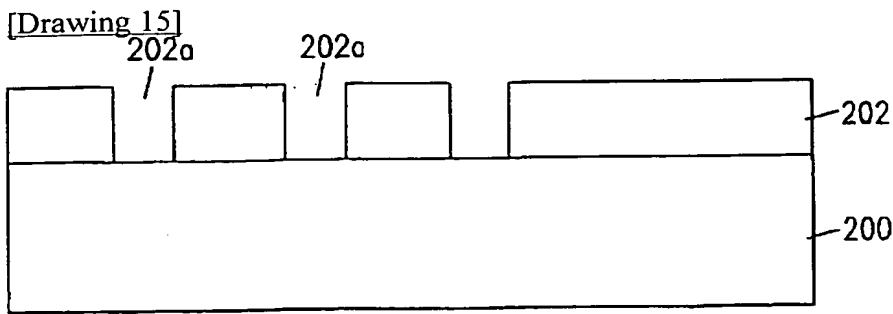


FIG. 15

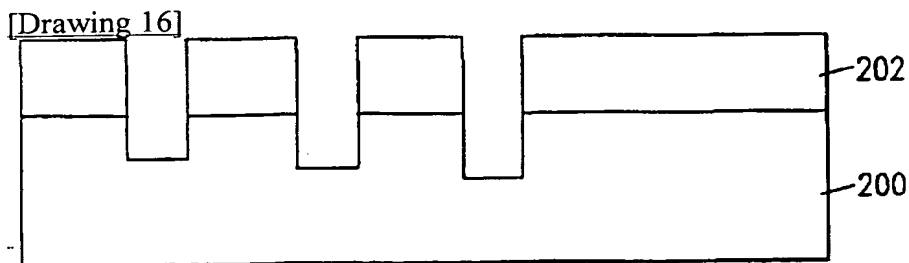


FIG 16

[Translation done.]